

WEST

Generate Collection

Print

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Aug 30, 1991

PUB-NO: JP403199137A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03199137 A

TITLE: PRODUCTION OF AMORPHOUS BODY CONTAINING DISPERSED FINE PARTICLES OF SEMICONDUCTOR

PUBN-DATE: August 30, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUGANUMA, HIROSHI

DANZUKA, TOSHIO

ITO, MASUMI

SAITO, TATSUHIKO

YOKOTA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

APPL-NO: JP01338742

APPL-DATE: December 28, 1989

INT-CL (IPC): C03C 14/00; C03B 8/02; C03C 4/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the above amorphous body having high purity and useful as a nonlinear optical material by adopting specified conditions when an amorphous body is obtd. by a sol-gel process with silicon alkoxide, alcohol and water as principal starting materials.

CONSTITUTION: When an amorphous body is obtd. by a sol-gel process with silicon alkoxide, alcohol and water as principal starting materials, a silane coupling agent such as γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane is added to a soln. contg. silicon alkoxide such as silicon methoxide, alcohol such as ethanol and water. Fine particles of a semiconductor such as PbS are then added to the resulting sol or produced in the sol and this sol is converted into gel.

COPYRIGHT: (C) 1991, JPO&Japio

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Aug 30, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-299621

DERWENT-WEEK: 199141

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of semiconductor fine particle dispersed non-crystalline body - comprises sol-gelling of silicon alkoxide, alcohol, and water with coupling agent and added semiconductor particles

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SUMITOMO ELECTRIC IND CO

SUME

PRIORITY-DATA: 1989JP-0338742 (December 28, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 03199137 A

August 30, 1991

000

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 03199137A

December 28, 1989

1989JP-0338742

INT-CL (IPC): C03B 8/02; C03C 4/00; C03C 14/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03199137A

BASIC-ABSTRACT:

The body is made by sol-gel method using Si-alkoxide, alcohol, and H2O as main raw materials, in which a silane coupling agent is added previously to a soln. of the raw material; adding semiconductor fine particles into the sol soln. or producing the fine particles; and gelling the sol soln..

USE - For making photo-switches and as a non linear optical material.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: MANUFACTURE SEMICONDUCTOR FINE PARTICLE DISPERSE NON CRYSTAL BODY COMPRISE SOL GEL SILICON ALKOXIDE ALCOHOL WATER COUPLE AGENT ADD SEMICONDUCTOR PARTICLE

DERWENT-CLASS: L01 L03

CPI-CODES: L03-D01D;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-129754

⑫ 公開特許公報(A) 平3-199137

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月30日

C 03 C 14/00

6570-4G

C 03 B 8/02

6570-4G

C 03 C 4/00

6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 半導体微粒子分散非晶質体の製造方法

⑯ 特 願 平1-338742

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 菅 沼 寛 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内⑱ 発 明 者 弾 塚 俊 雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内⑱ 発 明 者 伊 藤 真 澄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内⑱ 発 明 者 斉 藤 達 彦 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

半導体微粒子分散非晶質体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) シリコンアルコキシド、アルコールおよび水を主原料としてゾルゲル法により非晶質体を製造する方法であって、シリコンアルコキシド、アルコールおよび水を含む原料溶液中に予めシランカップリング剤を添加し、さらにこのゾル溶液中に半導体微粒子を添加もしくは生成せしめた後、該ゾル溶液をゲル化することを特徴とする半導体微粒子分散非晶質体の製造方法。

(2) 上記シランカップリング剤を添加したゾル溶液に、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及び/又は Zn^{2+} を含有する水溶液もしくはアルコール溶液の1種類以上を添加し、その後 S^{2-} 、 Se^{2-} 及び/又は Te^{2-} を含有する水溶液もしくはアルコール溶液の1種類以上を添加することにより、該ゾル液中に半導体微粒子を添加もしくは生成するこ

とを特徴とする請求項(1)に記載の半導体微粒子分散非晶質体の製造方法。

(3) 上記シランカップリング剤を添加したゾル溶液に、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及び/又は Zn^{2+} を含有する水溶液もしくはアルコール溶液の1種類以上を添加し、その後 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te のうちの1種類以上のガスを該ゾル液中にバブリングすることにより、該ゾル液中に半導体微粒子を添加もしくは生成することを特徴とする請求項(1)に記載の半導体微粒子分散非晶質体の製造方法。

(4) 半導体微粒子が PbS 、 $PbSe$ 、 $PbTe$ 、 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ のうちの1種類以上であることを特徴とする請求項(2)又は(3)に記載の半導体微粒子分散非晶質体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は非線形効果の大きい半導体微粒子分散非晶質体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年可視域の色ガラスフィルターとして知られる半導体ドーパガラスにおいて、3次の非線形係数が非常に大きいものが開発されるようになってきた〔文献：光技術コンタクト、vol. 26、No. 5、p. 343～354、1988参照〕。2色ガラスフィルターは、珪酸塩ガラスに半導体混晶である $\text{CdSe} \times \text{S}_{1-x}$ を添加したものであり、 $\text{CdSe} \times \text{S}_{1-x}$ はガラス中で100Å程度の大きさで分散している。このようなガラスでは、微小な半導体における量子サイズ効果と、キャリアの閉じ込め効果より非線形効果が大きくなると考えられている。

従来、この $\text{CdSe} \times \text{S}_{1-x}$ ドーパ珪酸塩ガラスはバッチ溶融法より製造されている。詳述すれば、半導体用の原料には金属セレンと硫化カドミウムを用い、それらを珪砂、ソーダ灰、炭酸カリ、酸化亜鉛等のガラス原料中に混ぜ、溶融したのち冷却する。この冷却過程において、CdSが微細な結晶として析出する。その後、ガラ

ールおよび水を含む原料溶液中に予めシランカップリング剤を添加し、さらにこのゾル溶液中に半導体微粒子を添加もしくは生成せしめた後、該ゾル溶液をゲル化することを特徴とする半導体微粒子分散非晶質体の製造方法を提供する。

本発明の特に好ましい実施態様として、上記シランカップリング剤を添加したゾル溶液に、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及び／又は Zn^{2+} を含有する水溶液もしくはアルコール溶液の1種類以上を添加し、その後 S^{2-} 、 Se^{2-} 及び／又は Te^{2-} を含有する水溶液もしくはアルコール溶液の1種類以上を添加することにより、該ゾル液中に半導体微粒子を添加もしくは生成する上記製造方法を挙げることができる。

本発明の他の特に好ましい実施態様として、上記シランカップリング剤を添加したゾル溶液に、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 及び／又は Zn^{2+} を含有する水溶液もしくはアルコール溶液の1種類以上を添加し、その後 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te のうちの1種類以上のガスを該ゾル液中にバブリングすることに

を再度熱処理することで、 Cd^{2+} 、 S^{2-} 、 Se^{2-} が拡散し、CdSの結晶核を中心にCdS-CdSeの混晶が形成され、発色する。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、このような従来のバッチ溶融法では、 Na_2O 、 B_2O_3 等の不純物が含まれるために、ガラスの純度が低く、ガラス事態の光損失が大きくなるという不具合があった。そのため、バッチ溶融法で製造された半導体微粒子ドーパガラスを非線形光学素子として用いると、高密度の光を入射した場合には、吸収が大きく、耐熱性が悪くなるという問題があった。

本発明はこのような問題の解決を課題とするもので、高純度な半導体微粒子分散非晶質体の製造方法を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は上記の問題点を解決するため、シリコンアルコキシド、アルコールおよび水を主原料としてゾルゲル法により非晶質体を製造する方法であって、シリコンアルコキシド、アルコ

より、該ゾル液中に半導体微粒子を添加もしくは生成する上記方法を挙げることができる。

本発明においては、上記半導体微粒子が PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe のうちの1種類以上であることが特に好ましい。

〔作用〕

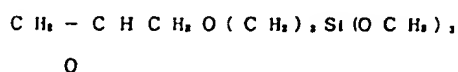
本発明では原料中にNa、B等の不純物が存在せず、また原料中のSi、O、B及び半導体微粒子以外の成分はH、Cl、N、Cなどで、これらは50・0℃程度に加熱するゲル化の工程において揮散するため、高純度な非晶質体中に半導体を分散させることができる。

ところで、一般にゾルゲル法では、シリコンアルコキシド（例えばシリコンメトキシド $\text{Si}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ 、シリコンエトキシド $\text{Si}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ 、シリコンプロポキシド $\text{Si}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ 、シリコンブトキシド $\text{Si}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ など）およびアルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど）及び水を主原料とし、場合によ

り触媒（例えば HCl 、 NH_4OH 等）が添加されたゾル液を加熱乾燥し、ゲル（非晶質体）が得られている。

しかし、このゾル液中に半導体微粒子を添加もしくは生成せしめると、最初は粒径が小さかった微粒子も、ゲル化前に凝集し、沈殿してしまう。このため、特にゾル液中の半導体濃度をさらに高くすると、半導体微粒子をゾル液中に均一に分散することができない。

本発明者らは実験・検討の結果、シランカップリング剤、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン



等をゾル液に添加すると、半導体微粒子が凝集せず安定な微粒子をとることを見出した。このようにシランカップリング剤を添加することにより、半導体微粒子を均一に分散した非晶質体を得ることが可能となった。シラカップリング剤としては、上記の他に例えばビニルトリク

ロシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -クロロプロピル-メチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピル-メチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -エチレンジアミノ-プロピルトリメトキシシラン、 γ -エチレンジアミノ-プロピル-メチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン等を用いることができる。シランカップリング剤の添加量はシリコンアルコキシドと等量(モル比)以下とすることが望ましい。

さらにシランカップリング剤を添加した溶液中で化学反応により半導体微粒子を生成せしめると、数10Åの細かな粒径で、安定な半導体

微粒子を生成することが可能となった。この溶液をそのままゲル化すれば、数10Åの半導体微粒子を均一に分散した非晶質体を得られる。

ゾル溶液中で半導体微粒子を生成せしめる方法としては、ゾル液中に、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} を分散させた後、これに S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Te^{2-} を反応させ、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe を生成する方法が挙げられる。

具体的には、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} の原料としては、 CdCl_2 、 CdNO_3 、 Cd(OH)_2 などのCd、Zn、Pb塩の水溶液もしくはアルコール溶液を用いる。

S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Te^{2-} の原料としては、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 等の気体もしくは Na_2S 、 Na_2Se 、 Na_2Te の水溶液もしくはアルコール溶液などを用いることができる。

本発明の方法の具体的手段については実施例に示されるが、勿論本発明はこれに限定されるところはない。

(実施例)

実施例1

10秒間ゆっくり攪拌した。その後この溶液を40℃で24時間以上保持し、ゲル（非晶質体）を得た。得られた非晶質体について透過率測定を行った結果を第1図に示す。同図において縦軸は透過率(%)を、また横軸は波長(nm)及びフォトンエネルギー(eV)である。PbSによる吸収が700nmより短波長に現れていることがわかる。バルクのPbSでは、吸収端波長は約3000nmであり、量子サイズ効果により吸収端波長が高エネルギー側にシフトしていることがわかる。吸収端波長のシフトから推測されるPbS粒子径は20~30Åであった。

なお、比較のためにシランカップリング剤を用いない他は実施例1と同様に非晶質体を作成したところ、PbS粒子が成長して沈殿してしまっ

実施例2

エタノール20ml、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2g、 $\text{Pb(NO}_3)_2$ (0.01モル/l)水溶液5ml、水10ml、シリコンメ

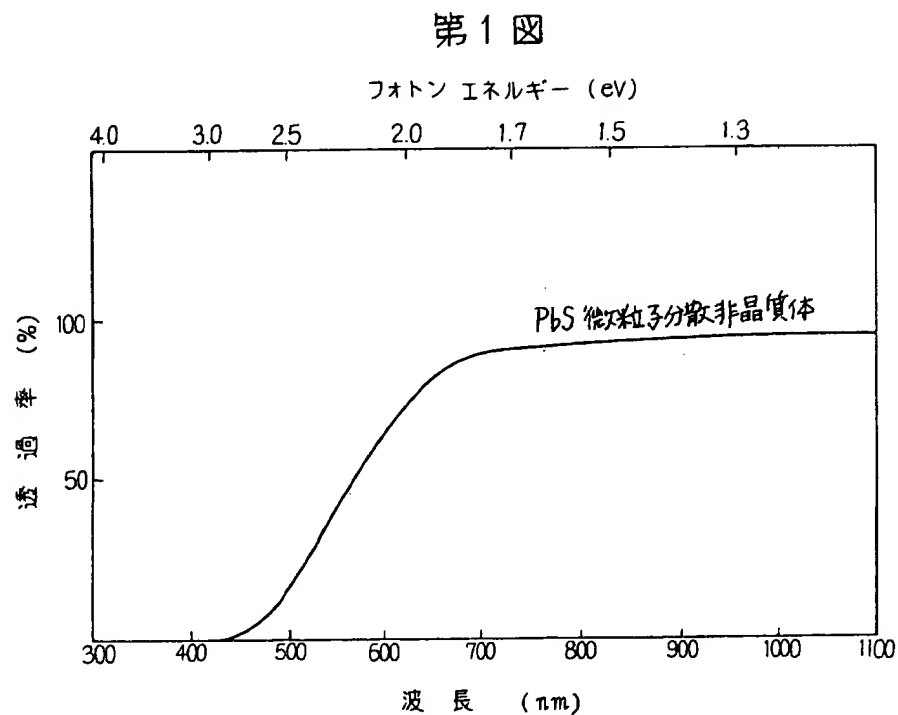
トキシド $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 1.0 ml、0.1 N アンモニア水 0.5 ml を混合し室温で充分攪拌した後、 H_2S ガス 1 l / 分で 30 分間バブリングした。その後この溶液を 40℃ の恒温槽に入れ、1℃ / 分で昇温し、80℃ とした後、この状態で 5 日間放置し、乾燥ゲルを得た。得られたゲルの透過率を測定した結果、吸収端波長は 900 nm であり、約 30 ~ 40 Å の PbS 微粒子が分散するゲルを得ることができる。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明により高純度な石英非晶質体中に粒径が小さく、且つ均一径の半導体微粒子を、均一に分散させることが可能となり、非線形光学材料として光スイッチ等の光部品への応用が期待できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例において得られた PbS 微粒子分散非晶質体の透過率測定特性を示す図である。



第1頁の続き

⑫発 明 者 横 田

弘 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内